

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ»

**Исследование прививочной полимеризации смеси акриловой и  
(мет)акриловой кислот на полиэтиленовую пленку**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

Студентки 4 курса 412 группы  
направления 04.03.01 «Химия»

Института химии

Швецовой Екатерины Юрьевны

Научный руководитель:

доцент кафедры

к. х. н., доцент

Т.А. Байбурдов

Место для ввода текста.

Саратов 2023

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность исследования.** Мембранные технологии в настоящее время являются одними из самых востребованных. Об этом говорят их разнообразие и широкий спектр использования мембран в различных сферах, таких как опреснение и очистка воды, энергетика, медицина, химическая и нефтегазовая промышленность и др. [1].

Химические источники тока являются одним из наиболее перспективных направлений в развитии энергетических технологий. Ионообменные мембраны являются одним из наиболее распространенных типов мембран в химических источниках тока. Они обладают способностью разделять ионы различных зарядов и могут использоваться в различных процессах, таких как электролиз, электроосаждение и др. [2]. Однако, существующие методы получения ионообменных мембран имеют свои недостатки, такие как сложность процесса, высокая стоимость и низкая производительность.

Полиэтилен (ПЭ) как дешевый крупнотоннажный радиационностойкий полимер часто используется в качестве полимерной матрицы. Однако применение полиэтилена в этом качестве требует его дополнительной обработки для гидрофилизации поверхности. Прививочная полимеризация акриловой кислоты (АК) и метакриловой кислоты (МАК) на пленки полиэтилена позволяет создать гидрофильную фазу для прививки других ионогенных материалов [3].

**Целью работы** является исследование прививки акриловой кислоты и смеси кислот МАК-АК на плёнки полиэтилена при различных концентрациях компонентов в реакционной массе, а также определение основных свойств полученной мембраны.

Для достижения этой цели поставлены следующие **задачи**: определить оптимальные концентрации каждого компонента для получения сополимеров, изучить влияние каждого компонента на полученные сополимеры, провести

анализ полученных данных и сделать выводы о влиянии каждого компонента на свойства сополимеров.

**Структура и объем работы.** Работа изложена на 49 листах, содержит 19 рисунков, состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, техники безопасности и списка используемых источников, включающего 27 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**В литературном обзоре** осуществлен поиск литературных данных об области применения ионогенных мембран в различных отраслях, о способах создания ионогенных мембран, модификации полиэтилена радиационным окислением и о пострадиационной полимеризации на окисленном полиэтилене.

**В экспериментальной части** получены различные сополимеры акриловой кислоты и полиэтилена, а также сополимера полиэтилена и смеси кислот АК-МАК путем прививочной полимеризации на пленку полимера матрицы. Прививку проводили на предварительно облученном ПЭ при повышенной температуре ( $98 \pm 2^\circ\text{C}$ ) с использованием бензолсульфокислоты (БСК), солей железа (сульфата железа 2 или соли Мора), ингибитора – трифенола (производство «АКРИПОЛ»).

С помощью различных методов определены: степень прививки образцов, степень их набухания в щелочи и их механическая прочность на разрывной машине.

**Обсуждение результатов** работы содержит результаты и выводы по проделанной научно-исследовательской работе.

Увеличение концентрации АК в прививочном растворе приводило к выравниванию её концентрации по толщине пленки и, следовательно, к более равномерной по толщине прививки. Во всех системах степень привеса сначала резко возрастала, а затем выравнивалась, достигая предела через 60 мин, что говорит о высокой скорости процесса.

Низкая степень набухания наблюдалась у образцов при использовании малых концентраций АК, в которых прививка проходит неравномерно. При увеличении концентрации акриловой кислоты в реакционной массе, количество карбоксильных групп также увеличивается, что приводило при нейтрализации со щелочью к увеличению равновесной степени набухания у образцов.

Полученные образцы в сухом состоянии обладают достаточной прочностью и не подвержены разрушению при механических манипуляциях. Во влажном состоянии они обладают эластичностью, однако при неосторожном использовании могут быть повреждены, особенно в области краёв.

Плётки, полученные с использованием максимальной концентрации мономера (45%) практически не растягивались, а сразу же рвались под большим напряжением в примерно 98 Мпа.

В случае с использованием пленки ПЭ большей толщины (30-35 мкм), толщина матрицы затрудняла взаимодействие со свободными радикалами, что замедлило скорость реакции. Однако, за счет большей толщины пленки, количество прививки было больше. Особенно сильно была видна разница в скоростях в сравнении кинетики образцов с использованием низких концентраций АК (5, 15%).

Были проведены серии опытов сополимеризаций с различным процентным соотношением кислот (АК и МАК) в смеси (от 0 до 35%). Изучение результатов степени прививки у образцов показало, что увеличение содержания МАК в реакционной смеси повышает степень прививки. Так образцы с составом [5%АК: 30%МАК] имеют привес 180% за 2 часа синтеза, а образцы обратным составом [5%МАК: 30%АК] за это же время имеют привес всего лишь 88%. По внешним признакам, образцы с использованием МАК более хрупкие, ломкие при изгибании, а образцы с высоким содержанием АК достаточно гибкие и эластичные.

Кинетические исследования проводились при концентрациях железа 0,012 - 0,108 моль/л. В этом диапазоне как скорость, так и предельная степень прививки снижаются с увеличением концентрации ионов железа +2. Сравнительный анализ влияния качества регуляторов привитой сополимеризации были выбраны двух валентные ионы железа в виде сульфата железа и в виде двойной соли - сернокислого железа и сульфата аммония (соль Мора). Можно сказать, что использование сульфата железа (II) приводило к нестабильным результатам, что негативно влияло на воспроизводимость результатов. Соль Мора же обеспечивала более стабильные результаты, хоть процент степени прививки был немного ниже.

Степень прививки проявляла характерное поведение с увеличением концентрации БСК. Такое поведение объясняется с тем, что БСК является сильным протонодонором и участвует в качестве кислотных катализаторов и вероятно способствует улучшению обрыва цепи.

Трифенол добавляли в реакционную смесь концентрацией от 0,2% до 2% и изучали степень прививки и набухание в щелочи полученных привитых образцов. С повышением концентрации полифенола (трифенола) уменьшалась степень прививки и набухание в щелочи, что согласуется с литературными данными по изучению влияния одноатомных фенолов в качестве ингибиторов [4]. Была отмечена особая эффективность ПФ у образцов со временем проведения синтеза 30 минут с использованием высокой концентрации ПФ - 2%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследованы кинетические закономерности прививки при радикальной полимеризации АК на плёнках ПЭ. Показано, что с увеличением концентрации АК увеличивается степень прививки мономера и её скорость на матрицу ПЭ.

2. Изучена кинетика равновесного водопоглощения в щелочном растворе привитой плёнки. Показано, что с ростом степени прививки увеличивается степень набухания в щелочном растворе.

3. Исследованы механические свойства полученных образцов. Установлено, что с повышением степени прививки мономера на ПЭ понижается эластичность образца, но увеличивается его прочность при разрыве.

4. Установлено, что увеличение содержания МАК в составе смеси МАК-АК повышает степень прививки и степень набухания образцов. Оптимальной концентрацией смеси для проведения прививочной полимеризации на ПЭ является соотношение [25%МАК:10АК%].

5. Исследовано влияние содержания ионов железа<sup>+2</sup> в составе композиции для радикальной полимеризации на плёнках ПЭ. Определено, что предельная степень прививки снижается с увеличением концентрации ионов железа <sup>+2</sup> в реакционной массе.

6. Показано, что использование соли ( $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (соли Мора) в составе композиции для полимеризации АК на пленки ПЭ является предпочтительным вариантом по сравнению с использованием сульфата двухвалентного железа, так как первая является более устойчивым соединением и обеспечивает стабильные результаты.

7. Изучено влияние добавление полифенола (трифенола) в качестве ингибитора полимеризации и БСК как катализатора улучшения обрыва цепи.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Шестаков, С. Л. Роль структуры в динамике протонного переноса через полимерные катионообменные мембраны: дис. ... канд. физ.-мат. наук / С. Л. Шестаков – Долгопрудный, 2010. – 29 с.
2. Каримов, О.Х. Полимерные мембранные материалы: история появления, их свойства. Этапы развития мембранных технологий / О.Х. Каримов, Л. Новак, Б.Н. Мастобаев [и др.] // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2020. – № 2. – С.17–24.
3. Китаева, Н. К. Синтез и регулирование свойств мембран из полиэтилена с привитой полиакриловой кислотой.: дис. ... канд. хим. наук / Н. К. Китаева – Москва, 2001. – 5–7 с.
4. Пат. 1073239 СССР. Способ ингибирования самопроизвольной полимеризации ненасыщенных мономеров / Г. А. Ростокин, Т. Л. Переплетчикова, А. Е. Куликова, и [др.] – заявка 3473292 от 20.07.1982.; опубл. 02.15.1984, Бюл. № 3.